



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003201578 A**(43) Date of publication of application: **18.07.03**

(51) Int. Cl.

C23C 22/56
B32B 15/08
C23C 22/00
C23C 22/53
C23C 28/00(21) Application number: **2002004693**(22) Date of filing: **11.01.02**(71) Applicant: **NIPPON PARKERIZING CO**
LTDYODOGAWA STEEL WORKS
LTD(72) Inventor: **HAYASHI SADAHIRO**
KINOSHITA YASUHIRO
MATSUBARA YUZURU
NAGANO ISAO**(54) CHROMIUM-FREE SURFACE-TREATED**
ALUMINUM-ZINC BASED ALLOY PLATED STEEL
SHEET

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chromium-free surface-treated aluminum-zinc based alloy plated steel sheet which has alkali resistance, forming workability, corrosion resistance, and blackening resistance.

SOLUTION: The chromium-free surface treated aluminum-zinc based alloy plated steel sheet is obtained

by forming a covering layer containing a water soluble urethane resin having carboxyl groups and acid amido bonds, N-methylpyrrolidone, a zirconium metal compound, and a silane coupling agent at least on one side in 0.5 to 5.0 g/m² as a film coating weight. Preferably, the mass ratio of the urethane resin/N-methylpyrrolidone is 1 to 10, the mass ratio of the urethane resin/Zr is 1 to 300, and the mass ratio of the urethane resin/Si is 50 to 800.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-201578
(P2003-201578A)

(43) 公開日 平成15年7月18日 (2003.7.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 3 C 22/56		C 2 3 C 22/56	4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	T 4 K 0 2 6
C 2 3 C 22/00		C 2 3 C 22/00	Z 4 K 0 4 4
22/53		22/53	
28/00		28/00	C
		審査請求 有	請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-4693 (P2002-4693)

(22) 出願日 平成14年1月11日 (2002.1.11)

(71) 出願人 000229597

日本パーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(71) 出願人 000006910

株式会社淀川製鋼所
大阪府大阪市中央区南本町4丁目1番1号

(72) 発明者 林 禎浩

東京都中央区日本橋1-15-1 日本パー
カライジング株式会社内

(74) 代理人 100089406

弁理士 田中 宏 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロムを含有しない表面処理アルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板

(57) 【要約】

【課題】 耐アルカリ性、成形加工性、耐食性及び耐黒変性を有し、且つクロムを含有しない表面処理アルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板を提供する。

【解決手段】 カルボキシル基及び酸アミド結合を有する水溶性ウレタン樹脂と、N-メチルピロリドンと、ジルコニウム金属化合物と、シランカップリング剤とを含有する被覆層を少なくとも片面に皮膜付着量として0.5～5.0 g/m²形成する、クロムを含有しない表面処理アルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板である。上記において、ウレタン樹脂/N-メチルピロリドンの質量比が1～10、ウレタン樹脂/Zrの質量比が1～300、ウレタン樹脂/Siの質量比が50～800のものが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板の表面に、カルボキシル基及び酸アミド結合を有する水溶性ウレタン樹脂と、N-メチルピロリドンと、ジルコニウム金属化合物と、シランカップリング剤とを含有する被覆層を少なくとも片面に皮膜付着量として 0.5～5.0 g/m² 形成したことを特徴とするクロムを含有しない表面処理アルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板。

【請求項 2】 カルボキシル基及び酸アミド結合を有するウレタン樹脂の固形分質量と N-メチルピロリドンとの質量比（ウレタン樹脂／N-メチルピロリドン）が 1～10 の範囲であり、且つ該ウレタン樹脂の固形分質量とジルコニウム金属化合物中のジルコニウム換算質量との比率（ウレタン樹脂／Zr）が 1～300 の範囲であり、且つ該ウレタン樹脂の固形分質量とシランカップリング剤中の珪素換算質量との比率（ウレタン樹脂／Si）が 50～800 の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載のクロムを含有しない表面処理アルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、建材や家電などの用途に主として無塗装で用いられる、耐アルカリ性、成形加工性、耐食性及び耐黒変性に優れたクロムを含有しない表面処理アルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】 アルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板は、一般に 4～7.5 質量% のアルミニウム、及びケイ素、マグネシウム等の微量元素、並びに残部が実質的に亜鉛からなる合金をめっきした鋼板である。このアルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板は耐食性に優れるため建家の屋根材や外壁材、農業用ビニールハウスの支柱などの建材製品、ガードレール、防音壁、排水溝などの土木製品、家電製品、産業機器などに無塗装で用いられる。そのため、めっき鋼板の表面が変色することなく綺麗な表面外観を長期間維持されることが要求される。また、めっき鋼板がロールやプレスにより成形加工されるため、めっきがロールや金型に堆積しない性能、いわゆる、成形加工性が要求される。また、成形加工後の外観も重要であり、皮膜損傷が無く、耐食性に優れていることが好ましい。さらに、建材用途の場合には、コンクリートとの接触等による強アルカリ腐食環境下に置かれる場合があり、その際にもめっき鋼板の表面が変色することなく綺麗な外観が長期間維持されることが必要である。また、アルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板は高温多湿雰囲気中でめっき鋼板の表面が黒変する性質があり、この耐黒変性も外観上重要である。

【0003】 前記の問題を改善する従来技術としては、クロムを含有する樹脂被覆を施した技術が多数提案され

ている。その具体的な例としては特許 2097278 号（特公平 4-2672 号）に記載されている方法がある。この特許 2097278 号は、成形加工性及び耐食性向上を目的として、特定の水溶性又は水分散性樹脂に 6 価クロムを特定の割合で配合し、かつ、pH を 3～10 に調整した処理液をアルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板に塗布する処理方法に関する技術である。これら、クロムを含有する表面処理を施されたアルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板は耐食性、特に加工部耐食性に対しては優れたものであるが、皮膜からのクロムの溶出、特に加工時の皮膜傷つき部などからのクロムの溶出が大きく、環境衛生の観点から好ましくないという問題を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来技術が抱える問題点を解決するためのものであり、耐アルカリ性、成形加工性、耐食性及び耐黒変性を有し、且つクロムを含有しない表面処理アルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記従来技術が抱える課題を解決するための手段について鋭意検討を重ねた結果、アルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板の表面に対して、特定の樹脂を主成分とした被覆を形成させることにより、前記課題が解決できることを見出し本発明を完成した。即ち、本発明は、以下の構成からなるクロムを含有しない表面処理アルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板である。

【0006】

（1）カルボキシル基及び酸アミド結合を有する水溶性ウレタン樹脂と、N-メチルピロリドンと、ジルコニウム金属化合物と、シランカップリング剤とを含有する被覆層を少なくとも片面に皮膜付着量として 0.5～5.0 g/m² 形成することを特徴とするクロムを含有しない表面処理アルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板。

（2）前記カルボキシル基及び酸アミド結合を有する水溶性ウレタン樹脂の固形分質量と N-メチルピロリドンとの質量比（ウレタン樹脂／N-メチルピロリドン）が 1～10 の範囲であり、前記カルボキシル基及び酸アミド結合を有する水溶性ウレタン樹脂の固形分質量と Zr 化合物中の Zr との質量比（ウレタン樹脂／Zr）が 1～300 の範囲であり、前記カルボキシル基及び酸アミド結合を有する水溶性ウレタン樹脂の固形分質量とシランカップリング剤中の珪素との質量比（ウレタン樹脂／Si）が 50～800 の範囲である上記（1）に記載のクロムを含有しない表面処理アルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下に本発明の構成を詳細に説明する。本発明で使用するアルミニウム・亜鉛系合金め

き鋼板は、一般に4～75質量%のアルミニウム、及びケイ素、マグネシウム等の微量元素、並びに実質的に亜鉛からなる合金めっき鋼板である。このアルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板は従来の溶融亜鉛めっき鋼板より耐食性に優れており、このうちZn-55%Alは実用化されているめっきの中で最も耐食性に優れたものとされ、耐熱性、耐反射性においても優れている。今後、溶融亜鉛めっき鋼板より需要が急激に増加することが予想されるものである。

【0008】本発明のアルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板上に皮膜を形成させる水溶性ウレタン樹脂は、カルボキシル基と酸アミド結合を有している。カルボキシル基は樹脂の親水性成分としてエマルジョンの安定性に寄与するほか、カルボキシル基があることにより金属素材との密着性が向上し、さらに配合するジルコニウム金属化合物、シランカップリング剤と架橋反応をして、耐食性、耐アルカリ性に優れた被膜を得ることができる。本発明で用いる樹脂のカルボン酸当量としては0.15～3.5mg当量/gが好ましい。

【0009】また樹脂中の酸アミド結合-CONH-は、アルカリに対しては互変異性構造である-C(OH)N-をとって酸の作用を示す。酸アミド結合は、酸と反応して不安定な塩を作り、アルカリに対してはアルカリを中和する作用を示すので、酸アミド結合を含有するウレタン樹脂は酸及びアルカリに対し耐性を有しており優れた耐アルカリ性と耐食性を持っている。本発明で用いる樹脂の酸アミド当量としては0.05～3.5mg当量/gが好ましい。なお、合成方法に関しては特に限定するものではないが、工業的に使用されている方法で合成されたものが使用できる。

【0010】N-メチルピロリドンは、水性ウレタン樹脂に対して造膜助剤としての効果があり、焼き付け乾燥時の連続皮膜形成を促進させて、均質で緻密な皮膜を形成させる。その結果、耐アルカリ性、耐食性を向上させるほか、特に耐熱変性が向上する。配合方法は、樹脂合成時に予め添加したり、あるいは薬剤製造時に添加することができる。

【0011】前記水溶性ウレタン樹脂の固形分質量とN-メチルピロリドンとの質量比(ウレタン樹脂/N-メチルピロリドン)が1～10の範囲であることが好ましい。水溶性ウレタン樹脂の固形分質量とN-メチルピロリドンとの質量比(ウレタン樹脂/N-メチルピロリドン)が1未満であるとN-メチルピロリドンの配合効果が飽和し経済的でなく、水溶性ウレタン樹脂の固形分質量とN-メチルピロリドンとの質量比(ウレタン樹脂/N-メチルピロリドン)が10以上であると造膜性が低下し上記のN-メチルピロリドン配合効果が十分には得られない。

【0012】ジルコニウム金属化合物は前記水溶性ウレタン樹脂との架橋反応に寄与し被膜性能を向上させる。

ジルコニウム金属化合物は限定されないが、ジルコンフッ化水素酸、ジルコンフッ化アンモニウム、ジルコンフッ化カリウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ジルコンフッ化ナトリウム、アセチルアセトナートジルコン化合物等が挙げられる。上記化合物は1種又は2種以上併用してもよい。

【0013】前記水溶性ウレタン樹脂の固形分質量とジルコニウム金属化合物中のジルコニウムとの質量比(ウレタン樹脂/Zr)が1～300の範囲であることが好ましい。前記水溶性ウレタン樹脂の固形分質量とジルコニウム金属化合物中のジルコニウムとの質量比(ウレタン樹脂/Zr)が1未満の場合は、ジルコニウム金属化合物による皮膜性能向上効果、防食効果が飽和するので経済的ではない。一方、前記水溶性ウレタン樹脂の固形分質量とジルコニウム金属化合物中のジルコニウムとの質量比(ウレタン樹脂/Zr)が300を超える場合は、ジルコニウム金属化合物による皮膜性能向上効果、防食効果が乏しいため好ましくない。

【0014】シランカップリング剤は前記水溶性ウレタン樹脂と架橋反応や金属素材との密着性に寄与している。配合するシランカップリング剤は特に限定するものではないが、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシシラン)、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γクロロプロピルトリメトキシシラン、ウレイドプロピルトリエトキシシランが挙げられる。上記化合物は1種又は2種以上併用してもよい。

【0015】前記水溶性ウレタン樹脂の固形分質量とシランカップリング剤中のSiとの質量比(ウレタン樹脂/Si)が50～800の範囲であることが好ましい。前記水溶性ウレタン樹脂の固形分質量と珪素化合物のSi換算の質量比(ウレタン樹脂/Si)が50未満の場合は、シランカップリング剤による皮膜密着性効果、防食効果が飽和するので経済的でない。一方、前記水溶性ウレタン樹脂の固形分質量と珪素化合物のSi換算の質量比(樹脂/Si)が800を超える場合は、珪素化合物による皮膜密着性効果、防食効果が乏しいため好ましくない。

【0016】なお、本発明のクロムを含有しないアルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板は、該処理剤に潤滑剤として、二硫化モリブデン、グラファイト、フッ素系樹

脂、ポリオレフィン系ワックス等を添加し潤滑性能を向上させたり、また、着色顔料の添加により着色させた銅板も可能である。

【0017】本発明のアルミニウム・亜鉛系合金めっき銅板上に形成させる表面処理剤皮膜量は乾燥させたときの樹脂皮膜量として、0.5～5.0 g/m²の範囲が好ましい。アルミニウム・亜鉛系合金めっき銅板は、めっき自体が硬くて脆いという欠点を有し、成形加工時にめっきが剥離し易いが、樹脂の皮膜量が0.5 g/m²未満の場合は、めっき剥離防止効果が少ないため好ましくなく、一方、5.0 g/m²を越える場合はめっき剥離防止効果が飽和するので経済的でない。

【0018】本発明のアルミニウム・亜鉛系合金めっき銅板上に該表面処理剤の乾燥皮膜を形成させる製造方法は、特に限定はしないが、例えばロールコート等をはじめとする任意の方法を用いて塗布することが可能であり、電気炉、熱風炉、誘導加熱炉などを用いて、到達板温度で60～200℃、乾燥時間60秒以内で乾燥させるのが好ましい。

【0019】

【実施例】以下に本発明を実施例及び比較例を用いて具体的に説明する。

【0020】〔試験板の作製〕

(1) 供試材

* 【表1】				
	樹脂の種類	酸アミド結合	カルボキシル基	N-メチルピロリドン
A1	試作ウレタン樹脂	あり	あり	あり
A2	エチレン・アクリル樹脂	なし	あり	なし

注：固形分濃度は何れも25%である。

【0024】

【表2】

	ジルコニウム金属化合物の種類
B1	炭酸ジルコニウムアンモニウム
B2	ジルコンフッ化アンモニウム
B3	ジルコニウムアセチルアセトナート

※【0025】

【表3】

※	
	シランカップリング剤の種類
C1	ビニルトリメトキシシラン
C2	γ-グリキシドキシプロピルトリエトキシシラン
C3	N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

【0026】

【表4】

* 溶融55%アルミニウム・亜鉛合金めっき銅板

(2) 脱脂処理

シリケート系アルカリ脱脂剤のファインクリーナー4336（日本パーカライジング（株）製）で脱脂処理（濃度20 g/L、温度60℃、20秒間スプレー）した後、水道水で洗浄した。

【0021】〔試作ウレタン樹脂の合成〕両末端にカルボキシル基を持つ数平均分子量1000のポリエステル樹脂120部、両末端に水酸基を持つ数平均分子量1000のポリエチレングリコール90部、2,2-ジメチロールプロピオン酸12部、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート80部、N-メチル-2-ピロリドン120部とを反応させることにより得られるプレポリマーを脱イオン水に分散させることにより、カルボン酸当量として0.30 mg当量/g、酸アミド当量として0.79 mg当量/g、樹脂/N-メチルピロリドンが2.5の試作ウレタン樹脂を得た。

【0022】〔表面処理薬剤の調製方法〕室温にて、蒸留水の中に表1の樹脂、表2のジルコニウム金属化合物、表3のシランカップリング剤の順に投入し、プロペラ攪拌機を用いて攪拌しながら混合し、表4の表面処理薬剤を調製した。

【0023】

* 【表1】

20

*

※

	樹脂	ジルコニウム 金属化合物	シランカップ リング剤	樹脂/Zr	樹脂/Si
D1	A1	B1	C1	50	500
D2	A1	B1	C2	100	300
D3	A1	B2	C3	150	200
D4	A1	B2	C1	200	700
D5	A1	B3	C2	100	100
D6	A1	B3	C3	150	1000
D7	A1	B1	C1	400	600
D8	A1	B1	無し	50	—
D9	A1	無し	C1	—	200
D10	A2	B1	C1	50	500
D11	A2	B2	C2	100	100

【0027】〔表面処理鋼板の作製方法〕上記にて調製した表面処理薬剤をバーコーターにて供試材の表面に塗布し、240℃の雰囲気温度で10秒乾燥した（到達板温度120℃）。なお、皮膜量（g/m²）の調整は表面処理薬剤の固形分濃度を適宜調整することにより行った。

【0028】〔皮膜性能評価〕

（1）平面部耐食性

JIS-Z-2371による塩水噴霧試験を240時間実施し、白錆発生状況を観察し、下記基準により評価を行った。

＜評価基準＞

◎：白錆発生なし

○：白錆発生面積率が全面積の10%未満

△：白錆発生面積率が全面積の10%以上30%未満 *

*×：白錆発生面積率が全面積の30%以上

【0029】（2）耐アルカリ性

1%NaOH水溶液に試験板を3時間浸漬し、浸漬前後の皮膜状態を観察し、下記基準により評価を行った。

＜評価基準＞

◎：外観変化なし

○：変色面積が全面積の10%未満

△：変色面積が全面積の10%以上30%未満

×：変色面積が全面積の30%以上

【0030】本発明の実施例1～6及び比較例1～7の試験結果を、表5及び表6に示す。表5は実施例の皮膜性能評価結果であり、表6は比較例の皮膜性能評価結果である。

【0031】

【表5】

実施例	処理剤	膜厚(g/m ²)	平面部耐食性	耐アルカリ性
1	D1	2.0	◎	◎
2	D2	2.0	◎	◎
3	D3	2.0	◎	◎
4	D4	2.0	◎	◎
5	D5	2.0	◎	◎
6	D2	0.5	○	○

【0032】

【表6】

比較例	処理剤	膜厚(g/m ²)	平面部耐食性	耐アルカリ性
1	D6	2.0	△	×
2	D7	2.0	△	×
3	D8	2.0	△	×
4	D9	2.0	△	△
5	D10	2.0	×	×
6	D11	2.0	×	×
7	D1	0.2	×	×

【0033】本発明の表面処理鋼板を用いた実施例の1～6では、耐食性、耐アルカリ性の双方とも良好である。一方、本発明の範囲外である表面処理鋼板の比較例1～7（比較例1：ジルコニウム金属化合物の質量が本発明の範囲外、比較例2：シランカップリング剤の質量が本発明の範囲外、比較例3：シランカップリング剤が不含有、比較例4：ジルコニウム金属化合物が不含有、比較例5及び6：樹脂が本発明の範囲外、比較例7：膜

厚が本発明の範囲外）では、耐食性、耐アルカリ性が劣っていた。

【0034】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明のクロムを含有しないアルミニウム・亜鉛系合金めっき鋼板は、優れた耐食性と耐アルカリ性を得ることができ、またその成形加工性、耐黒変性が優れることから、産業上の利用価値は非常に大きい。またクロムを含有しないため環境

衛生問題を生じない利点がある。

フロントページの続き

(72)発明者 木下 康弘
東京都中央区日本橋 1-15-1 日本パー
カライジング株式会社内

(72)発明者 松原 譲
東京都中央区日本橋 1-15-1 日本パー
カライジング株式会社内

(72)発明者 永野 勲
千葉県市川市高谷新町 5 番地 株式会社澁
川製鋼所市川工場内

F ターム(参考) 4F100 AA27B AA27C AB03A AB10A
AB18A AB31A AH03B AH03C
AH07B AH07C AK51B AK51C
BA02 BA03 BA10B BA10C
EH46B EH46C EH462 EH71A
GB07 GB48 JB01 JB02 JB09B
JB09C

4K026 AA02 AA07 AA09 AA13 AA22
BB08 BB09 CA18 CA37 DA02
DA11 EA08

4K044 AA02 AA06 AB02 BA10 BA11
BA19 BA21 BB03 BC02 BC05
CA04 CA11 CA16 CA53